W1427-01

Patent number:

JP4018445

Publication date:

1992-01-22

Inventor:

SHIOBARA TOSHIO; others: 02

Applicant:

SHIN ETSU CHEM CO LTD

Classification:

- international:

C08L63/00; C08K3/22; C08K3/36; C08K7/18; H01L23/29; H01L23/31

- european:

Application number: JP19900120630 19900510

Priority number(s):

## View INPADOC patent family

### Abstract of JP4018445

PURPOSE:To obtain an epoxy resin composition having high thermal conductivity and low thermal expansion coefficient, excellent in heat radiating properties and fluidity and suitable as molding materials, sealing semiconductors, etc., by blending an epoxy resin with coarse granular alumina having a specific grain diameter and spherical alumina and/or silica having a specified grain diameter as an inorganic filler. CONSTITUTION:An epoxy resin composition is obtained by blending (A) an epoxy resin with (B) a curing agent (e.g. phenolic novolak resin) and (C) an inorganic filler composed of (C1) coarse granular alumina having 8–35mum average grain diameter and (C2) fine granular spherical alumina and/or silica having 0.1–4mum average diameter in an amount of 2–35wt.%, preferably 5–20wt.% based on the total amount of the components (C1) and (C2). The component (C) is blended in an amount of preferably 60–90–vol.%, especially 65–80vol.% based on the whole composition.

43公開 平成 4年(1992) 1月22日

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-18445

®Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号 C 08 L 63/00 8416-4 J C 08 K 3/22 NKV 7167-4 J 3/36 NKX 7167-4 J 7/18 NLD 7167-4 J H 01 L 23/29

6412-4M H 01 L 23/30 R 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

図発明の名称 エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

②特 願 平2-120630

②出 願 平2(1990)5月10日

@発 明 者 塩 原 利 夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内 ②発 明 者 ニ ツ 森 浩 ニ 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内

⑩発 明 者 片 山 誠 司 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料技術研究所内

⑩出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

四代 理 人 弁理士 小島 隆司

<sup>1</sup> 明 和 書

1.発明の名称

エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

- 2. 特許請求の範囲
  - 1. (イ) エポキシ樹脂、
    - (口)硬化剂、

(ハ) (i) 平均粒径が8~35㎞の租粒アルミナに、(ii) 平均粒径が0、1~4㎞の微粒の球状アルミナ及び/又はシリカを、(i) と(ii) の合計に対して2~35重量%混合した無機質充塡剤

を必須成分として配合してなることを特徴とする エポキシ樹脂組成物。

2. 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を硬化 することにより得られる硬化物。

3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、成形材料、半導体の封止等に好適に用いられるエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に

関する。

### 従来の技術及び発明が解決しようとする課題

半導体封止用エポキシ樹脂組成物の充塡材としては、溶融シリカ、結晶シリカ等の無機質充塡剤が主に使用されており、特に高熱電導性が要求される用途には、熱電導性の良好な結晶シリカが用いられている。

しかしながら、充塡剤として結晶シリカを使用し、その配合量の増加を行なっても、然伝導率を65cal/cm・で・sec程度まで上げるのが限界であり、これ以上の熱伝導率を得るために結晶シリカの含有率を上げると、組成物の流動性が悪くなり過ぎ、トランスファー成形ができなくなるなどの欠点があり、熱膨張率の低減にも限界があった。

更に近年、充塡剤として熱伝導率が高く、かつ、 熱膨張率の小さいアルミナを使用することで上記 問題を解決しようという試みがなさている。しか し、このようなアルミナを用いても、エポキシ樹 脂組成物中への充塡剤の充塡率は必然的に80体 積%以下に制限される上、同じ充塡剤の充塡率で も粒子間空隙の大きいアルミナは良好な流助性の 組成物を与えないため、アルミナの高充塡組成物 を得ることは健しい。それ故、上述したアルミナ を充塡剤として配合したエポキシ樹脂組成物で半 導体装置を樹脂封止すると、熱彫張率や吸水率が 不利になるという欠点があり、これらの欠点の解 決が望まれていた。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱 伝尊性が高く、しかも、熱膨張率が小さい上、流 効性に優れたエポキシ樹脂組成物及びその硬化物 を提供することを目的とする。

# <u>駅題を解決するための手段及び作用</u>

本発明者は上記目的を遊成するため 飲意飲食 登記 はた結果、エポキシ樹脂、硬化剤、 無機 質 充 類 削を含有するエポキシ樹脂組成物に、 該無機 機 別別として平均 強径が 8~35 mmの 粗 粒 アルルミナ に 平均 粒径が 0・1~4 mmの 強 社 のの 2~35 重 は で び / 又は シリカをこれらの全体の 2~35 重 と % を 張 変 が 小さく、 熱 放 散 性 に 優 れ た 便 化

ポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が好適に使用されるが、特にクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を使用することが望ましい。

なお、上記エポキシ樹脂は、組成物の耐湿性の 点から加水分解性塩素の含有量が500ppg以下、 遊踊のNa, Clイオンが各々2ppg以下、有機酸 含有量が100ppg以下のものを用いることが望 ましい。

更に、本発明では、エポキシ樹脂と共に、アルケニル基含有エポキシ樹脂又はアルケニル基含有フェノール樹脂のアルケニル基に下記一般式(I)
 Ha Rb SiO<sub>3-(a+b)/2</sub> ····(I)

(但し、式中R\*は非国換もしくは図換の一個炭化水素基を示し、好ましくはメチル基、エチル基等の炭素酸1~8のアルキル基、フェニル基等の炭素酸6~10のアリール基、これらの基の1以上の水素原子をハロゲン原子で図換したC2C。H6・一、C2→◎→ 等の基、水素原子の一部をアルコキシシリル基で 図換した - C2 H6 S1(OCH2)2,

物を与え、しかも、前記無機質充壌 剤を高充壌 準で配合しても流動性が良好で成形性に優れ、成形材料、半導体の封止等に好適に用いることができるエポキシ樹脂組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

従って、本発明は、

(イ) エポキシ樹脂、

(口) 硬化剤、

(ハ) (i) 平均粒径が8~35 mの租粒アルミナに、(ii) 平均粒径が0・1~4 mの微粒の球状アルミナ又はシリカを、(i) と(ii) の合計に対して2~35重量%混合した無機質充填剤を必須成分として配合してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物及びこれを硬化することにより得られる硬化物を提供する。

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用する第1必 須成分のエポキシ樹脂は、1分子中に1個以上の エポキシ基を有するものであれば特に制限はなく、 例えばピスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エ

- C, H, Si(OCH,),, - C, H, Si(OC, H,),,
- C, H, Si(OCH,), 等の基であり、a, bは

○.01≤a≤1、好ましくは0.03≤a≤0.5、
 1≤b≤3、好ましくは1.95≤b≤2.05、
 1≤a+b≤4、好ましくは1.8≤a+b≤2.4
 を満足する正数である。また、1分子中のけい素原子の数は20~400の弦数であり、1分子中のけい素原子に直結した水素原子の数は1以上、好ましくは1~5の磁数である。)

で表される有機けい素化合物の S i H 基が付加されてなる望合体であるシリコーン変性エポキシ樹脂 又はシリコーン変性フェノール樹脂を用いることが、低線膨張率、低弾性率、良好な耐湿性を有する組成物を得るために好ましい。

この場合、アルケニル基含有エポキシ樹脂又は アルケニル基含有フェノール樹脂としては、より 好適には下配式 (II)

···(I)

(但し、式中R<sup>3</sup>は -OCH<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub> 又は水酸基 であり、p, qは0≤p≤10, 1≤q≤3で示 される弦数である。R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基

である。)

で示されるアルケニル基含有エポキシ樹脂又はフェノール樹脂が好適に用いられ、これと上記式 (I) で表される有機けい素化合物との付加重合体が有効である。なお、この(I) 式の有機けい素化合物は、そのSiH基が(I) 式のエポキシ樹脂又はフェノール樹脂のアルケニル基に付加して付加重合体となるものである。

またこの場合、上述のシリコーン変性エポキシ 樹脂又はフェノール樹脂は、加水分解性塩素の含 有景が500ppm以下で、遊離のドa, Claイオン が各々2ppm以下、有機酸含有量が100ppm以下

ルノボラック樹脂は、含有する遊離のNa,Cl イオンが各々 2 ppm以下、モノマーのフェノール 量が1%以下であると共に、製造時に残存する物 量のホルムアルデヒドのカニツァロ反応で生じる 蟻酸等の有機酸が100ppm以下であることが好 まし、く、遊離のNa, Clイオンや有機酸の含有 量が上記量より多いと、組成物で封止した半導体 装置の耐湿特性が低下する場合があり、モノマー のフェノール量が1%より多いと、組成物で作っ た成形品にポイド、未充塡、ひけ等の欠陥が発生 する場合がある。さらにフェノールノボラック樹 脂の軟化点は50~120℃が好適であり、50 ℃未満であると組成物の二次転移温度が低くなっ て耐熱性が悪くなる場合があり、120℃を越え ると組成物の溶融粘度が高くなり過ぎて作業性に 劣る場合が生じる。

ここで、硬化剤の配合盤は別に制限されないが、 上記エポキシ樹脂のエポキシ基と上記硬化剤のフェノール性水酸基又は酸無水物基とのモル比を O.8~2、特に1~1.5の範囲にすることが であることが好ましく、加水分解性塩素、遊離の Na, C&イオン、有機酸の含有量が上記値を越 えると、封止した半導体装置の耐熱性が悪くなる ことがある。

また、第2必須成分の硬化剤はエポキン樹脂に応じたものが使用され、例えば無水トリメリット酸、無水テトラヒドロフタル酸等の酸無水物やフェノールノボラック樹脂などが用いられるが、中でもフェノールノボラック樹脂を用いることが最適である。なお、硬化剤として使用するフェノー

好適である。 両基のモル比が〇. 8より小さくなると組成物の硬化特性や成形品の二次転移温度が低くなって耐熱性が低下する場合があり、2より大きくなると成形品の二次転移温度や電気特性が無くなることがある。

なお、硬化促逸剤の配合登は別に制限されないが、第1成分としてのエポキシ樹脂100部に対して0.1~10部、特に0.3~5部が好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、上述したエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促逸剤に加え、 無機質充塡剤として(i)特定粒径の粗粒アルミナに(ii)特定粒径の微粒の球状アルミナ及び/ 又は微粒の球状シリカを混合したものを配合する。

ここで、 観粒アルミナ (i) 成分としては、焼菇、 粉砕、球状等粒々のものを用いることができるが、 封止材料としては特に球状または球状に近い形状のものが充均性の点から好ましい。

また、アルミナには α , γ , δ , θ 型やこれらの混合体その他のものがあり、粗粒アルミナとしては任意のものを用いることができるが、 熱伝性及び熱的化学的安定性の点から α 型が最も適している。 更に、 この粗粒アルミナには、 ボーキサイトからギブサイトなどの水酸化アンモニウムを経て作られるバイヤーアルミナの他、 金属アルミ

4 m より大きいと粗粒アルミナによる空隙を埋められず、やはり流効性が損なわれる。

更に、本発明においては、より一層の高充坂性、高流功性、高熱伝導率を得るために租粒アルミナ (平均粒径R)と徴粒の球状アルミナ又はシリカ (平均粒径r)とが10r<R<50r、好まし くは12r<R<40rの関係にあることが有利 である。

更に、 徴粒の球状シリカには、シリカの球状品であれば特に制限はなく、 溶融シリカ、 結晶シリカ等の 粒々のシリカを使用することができる。

なお、無機質充塡剤としては、熱伝導率を損な わない程度の範囲で上述の微粒の球状シリカと共 ニウムの水中火花放電や空気中での酸化、アルミニウムアラルコラートのソルゲル法による加水分解を利用した方法等により製造されたものなどがあるが、これらはいずれも好適に用いられる。なお、粗粒アルミナは次に示す物粒の球状のものを含めていったん1200℃以上に加熱し、αタイプの比率を高めた後に用いることがより好ましい。

この場合、粗粒アルミナの平均粒径は8~35 一、好ましくは10~25 一である。粗粒アルミナの平均粒径が8 一未満であると組成物の流効性が低下し、35 一を越えるとアルミナが半導体の 条子表面を抵償する。

次に、微粒の球状アルミナ及び微粒の球状シリカ (ii) 成分としては、平均粒径が 0 ・ 1 ~ 4 μm、好ましくは 0 ・ 2 ~ 2 μmのものを使用するもので、中でも粒度分布が単分散であるものが充填割合の算出の容易さから好適である。微粒の球状アルミナ及びシリカの平均粒径が 0 ・ 1 μm より小さいと微粒子間の凝築傾向が増して充塡率が低下し、

に租粒のシリカを用いることもでき、この場合、 租粒のシリカは溶融、結晶等の任意の粒径のもの を用い得るが、流助性、熱膨張率の点から平均粒 径が8~35~の球状の溶融シリカが好ましく、 租粒のシリカの使用量は微粒の球状シリカを含め て全フィラー量の40重量%以下であることが望

本発明において、微粒の球状アルミナ及びシリカ (ii) 成分の配合量は、上述した (i) 成分としての粗粒アルミナとの合計に対して 2~35重量%、好ましくは 5~20重量%であり、この配合量が2重量%より少ないと最的に不足となり、35重量%より多いと微粒の球状アルミナ及びシリカが過刻となってバリ特性等に問題が生じることになる。

なお、本発明で使用するアルミナ及びシリカは、 シランカップリング剤等であらかじめ処理するこ とが好ましい。

この場合、アルミナ及びシリカの処理に用いるシランカップリング剤としては、 構造式 が下記式

R:-c Si(OR')c

で表されるような加水分解性残基含有シラン類が 好適に用いられる。上記式において。 R<sup>4</sup> は水素 原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ャーメ ルカプトプロピル基、ャークロロプロピル基等の 非置換又は配換のアルキル基、フェニル基などの アリール基や、エポキシ、アミノ、アクリル、ア ルケニル、カルボキシル官能性であるような下記 に示すものが挙げられる。

 $H_1$  NC $H_1$  CH $_2$  NHCH $_1$  CH $_2$  CH $_4$  — R\*R' NC $H_2$  CH $_2$  CH $_2$  — R\*, R'=H 又はCd $H_2$ d+1 (d=1~4の整数)

 $CH_z = C(R^{\bullet})COO(CH_z)_n -$ 

 $R^* = H$ , CH,  $n = 1 \sim 3$  の整数

 $CH_z = CH(CH_z)_m - m = 0 \sim 4 の整数$ 

 $HOCO(CH_2)_{\mathfrak{g}}$  -  $\mathfrak{g} = 2 \sim 18 の整数$ 

プリング剤を混合、複雑することによって、例としては、の場合、溶剤としては、メタンの炭化水素系、メルなどの炭化水素系、ルル・エタノール・イソプロピルアルコール系、アロピルアルファンなどのケファン系、イソプロピルエーテル・テトンなどのケファンなどのエーテル系が挙げられ、水あるおどのかが発促進剤を併用することももできる。 な程度のか然炉で焼結することもよい。

本発明において、無機質充塡剤の配合量は、組成物全体の60~90体積%、特に65~80体積%であることが好ましく、配合量が60体積%未満であると目的とする高熱伝導性や低熱膨張性が得られない場合があり、また、90体積%を越えると組成物の溶触粘度が高くなり過ぎ流動性が実用的でなくなってしまう場合がある。

なお、本発明では、上述したアルミナ及びシリカ以外の他の無機質充塡剤を本発明の効果を妨げ

一方、R<sup>5</sup>としては、アルキル、アルケニル、アリール、カルボニルなどが挙げられるが、中でもメチル基、エチル基、イソプロペニル基などが一般的であり、またcは1~4であるが、特に3又は4であることがより好ましい。

なお、上述したシランカップリング剤は単独で使用してもあるいは2種類以上を併用してもよく、更には、これらをあらかじめ一部加水分解したものを用いてもよい。

また、シランカップリング剤の量はアルミナ又はシリカ100部に対して0.001~8部、特に0.01~5部の範囲であることが好ましい。シランカップリング剤が少なすぎると処理をした効果があらわれない場合があり、多すぎると特にアルミナの特性である高熱伝導性、低熱膨張性が失われてしまう他、耐湿性を損なう場合がある。

シランカップリング剤による処理方法としては、 乾式、湿式のどちらを用いても良く、 乾式法はポ ールミルやヘンシェルミキサー等で、湿式法は溶 剤中でそれぞれアルミナ又はシリカにシランカッ

ない
簡明で配合することができ、他の無機質充塡
剤としては、具体的にチッ化ケイ素、チッ化アル
ミニウム、ボロンナイトライドやガラス繊維等の
各種無機繊維、三酸化アンチモン、ガラスピーズ、
アスベスト、マイカ、クレー、タルク、酸化チタ
ン、炭化ケイ素、炭酸カルシウム、その他従来エ
ポキシ樹脂組成物に配合使用されているものが例
示される。

本発明の組成物には、さらに必要により各種の添加剤を添加することができ、例えばカルナバワックス等のワックス類、ステアリン酸等の脂肪酸やその金属塩などの離型剤(なかでも接着性,離型性の面からカルナバワックスが好適に用いられる)、カーボンブラック、コバルトブルー、ベンガラ等の顔料、酸化アンチモン、ハロゲン化・分等の離燃化剤、老化防止剤、シランカップリング剤、イオン交換物質などを適宜配合することもで

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物は、その製造に際し、上述した成分の所定量を均一に規律,

混合し、あらかじめ60~95℃に加熱してある ニーダー,ロール,エクストルーダー等で混練、 冷却し、粉砕するなどの方法で得ることができる。

本発明で得られるエポキシ樹脂組成物は、IC、LSI、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード 等の半導体の樹脂封止やプリント回路板の製造な どにも有効に使用できる。

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体装図の樹脂封止を行なう場合、 従来より採用されている成形法、すなわちトランスファ成形、インジェクション成形、注型法などを用いて行なうことができる。 成形条件は温度150~180℃、ポストキュアは150~180℃で2~16時間程度行なうことが好ましい。

### 発明の効果

本発明のエポキシ樹脂組成物は、高熱伝導性である上、低無膨張率で無放散性に優れた硬化物を 与え、かつ、流動性が良好で優れた成形性を有す るもので、成形材料、半導体の封止等に好適に利

### 〔実施例2〕

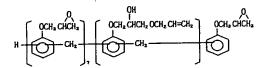
実施例1におけるα-アルミナ(平均粒径24 (四) 520 部を球状アルミナ(平均粒径15 (四) 用することができる。

### <実施例、比较例>

以下、実施例及び比较例を挙げて本発明を具体 的に説明するが、本発明は下記実施例に制限され るものではない。

### 〔実施例1〕

αーアルミナ(平均粒径 2 4 mm) 5 5 0 重量部 (以下単に部と表わす)をボールミルに入れ、 0 . 0 5 重量%の1 . 8 ージアザビシクロー 7 ーウンデセンを含む 2 . 5 部の γ ーグリシドキシブロピルトリメトキシシランを喰碌し、均一に分散した。その後、1 5 0 ℃で 2 0 時間加熱処理を行なった。このものと、上記アルミナと同様の処理を施した球状の単分散徴粒アルミナ(平均粒径 1 . 5 mm) 1 1 0 部、下記式



で示される化合物と下記式

5 2 0 部にかえ、同様の配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

#### (実施例3)

実施例1における球状の単分散徴粒アルミナ (平均粒径1.5 m) 110部を球状の単分散徴 粒シリカ(平均粒径1.0 m) 90部にかえ、同様の配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

### 〔実施例4〕

実施例2における球状の単分散微粒アルミナ (平均粒径1.5 m) 110部を球状の単分散微粒シリカ(平均粒径1.0 m) 90部にかえ、同様の配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

### 〔実施例5〕

実施例1における原料組成に球状の単分散シリカ(平均粒径20μm)60部、球状の単分散徴粒シリカ(平均粒径1.0μm)15部を加えて、同様の配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

#### (実施例6)

実施例1におけるαーアルミナ(平均粒径24 (m) 520部を580部、球状の単分散物粒シリ カ (平均粒径1.0㎞) 90部を130部にかえ、 同様の配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

#### (比較例1)

実施例1における球状の単分散微粒アルミナ (平均粒径1.5 m) 110 部を溶融破砕シリカ (平均粒径25 m) 90 部にかえ、同様の配合で エポキシ樹脂組成物を得た。

### 〔比較例2〕

実施例1におけるフィラーをαーアルミナ(平均粒径24μm)670部のみとして他は同様の配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

### (比較例3)

実施例1におけるフィラーを結晶性シリカ(平均粒径17㎞)550部にかえ、同様の配合でエポキシ樹脂組成物を得た。

上記実施例1~6、比較例1~3で得られたエポキシ樹脂組成物について、下記方法でスパイラルフロー値、硬度、線膨張係数、熱伝導率を測定した。結果を第1表に示す。

6

### スパイラルフロー値

EMMI 規格に準じた金型を使用して、175 ℃、70 kg/cdの条件で測定した。

### 硬度

トランスファー成形機を用い、175℃/70kg・cm<sup>-1</sup>で2分成形した後の熱時硬度をバーコール硬度計935を用いて測定した。

### 線膨張係数

4 mx 4 mx 1 5 mmの試験片を用いて、ディラトメーターにより毎分 5 ℃の速さで昇温した時の値を測定した。

### 熱伝導率

昭和電工製 Shotherm Q T M 一 D II 迅速熱伝導計を使用し、50 mm φ × 9 mm の大きさの円盤を非定常熱線法によって測定した。

第1表の結果より、本発明のエポキシ樹脂組成物(実施例1~6)は、硬化性、熱伝導率、線膨張係数が極めて良好であることが確認された。

							Ì							
						_	₩	Į	掲	E		벞	元	産
						1	2	3	4	3	9	-	2	ا د
Ķ	ž	カド	7	J	スパイラルフロー (インチ) 24	24	98	28	32	<b>8</b> 2	02	15	16	55
康				展	度 (ShareD) 86	98	87	87	87	88	88	87	87	80
<b>5</b> .	নে		鄉口	a‡s cal/	導 海 (10-*cal/ca Csec) 80	80	75	55	20	70	65	55	80	65
25	丝	謌	疑	*	形 设 係 数(10-3/℃) 1.6 1.5 1.4 1.4 1.2 1.2 1.6 1.7 1.	7:6	1.5		7.	1.2	1.2	1.6	1.7	_
			l						i					ł

婇